

Laboratorio de química orgánica II

Domy

Laboratorio de química orgánica II

Josefina Tapia Cervantes



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTOR

Dr. Adrián Gerardo de Garay Sánchez

SECRETARIA

Dra. Sylvie Jeanne Turpin Marion

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

Dra. Norma Rondero López

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

DI Jorge Armando Morales Aceves

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

Lic. Francisco Javier Ramírez Treviño

ISBN:978-970-31-0940-1

©UAM-Azcapotzalco

Josefina Tapia Cervantes

Diseño de portada:

Modesto Serrano Ramírez

Ilustración de Portada:

Lic. Consuelo Quiróz Reyes

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Azcapotzalco

Av. San Pablo 180

Col. Reynosa Tamaulipas

Delegación Azcapotzalco

C.P. 02200

México, D.F.

Sección de producción

y distribución editoriales

Tel. 5318-9222/9223

Fax. 5318-9222

Laboratorio de química orgánica I

1a. edición, 2008

Impreso en México.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco su colaboración durante el desarrollo de este manual a las siguientes personas:

Sr. Gerardo Orduña Balderas y Sr. Pedro Delgado Morales por su ayuda técnica.

Srita. Ma. del Rocío Eguinoa Levety por el trabajo de mecanografía.

Ing. Oscar Ricaño Consejo por la prueba de prácticas en el laboratorio.

M. en C. U. Sadott Pacheco Alcalá por la elaboración de las -- tablas y revisión en general del manual.

M. en C. Erasmo Flores Valverde por su colaboración en la revisión final del presente trabajo.

Srita. Rita Valladares prueba de la práctica "Oxidación de ciclohexanol a ciclohexanona con hipoclorito de sodio".

CONTENIDO

Práctica Nº 1	Preparación de Anilina por reducción de Nitrobencono
Práctica Nº 2	Identificación de Aminas
Práctica Nº 3	Reacciones de Identificación de aldehidos y cetonas
Práctica Nº 4	Oxidación de ciclohexanol a ciclohexanona por hipoclorito de sodio
Práctica Nº 4A	Obtención de ciclohexanona por oxidación de ciclohexanol
Práctica Nº 5	Obtención del difenil carbinol(benzhidrol)
Práctica Nº 6	Reacción de Cannizzaro
Práctica Nº 7	Obtención de Furfural
Práctica Nº 8	Preparación de Acetanilida
Práctica Nº 9	Obtención del Acido Acetil Salicílico

APÉNDICES

- A) Accidentes de trabajo. Primeros auxilios
- B) Familias de compuestos orgánicos.

BIBLIOGRAFÍA

PRACTICA Nº 1

PREPARACIÓN DE ANILINA POR REDUCCIÓN DE NITROBENCENO

OBJETIVOS

Que el alumno prepare la anilina, una de las aminas aromáticas más importantes, por reducción de nitrobenzeno.

Que el alumno utilice algunas características físicas y químicas de la anilina para separarla del medio de reacción y purificarla.

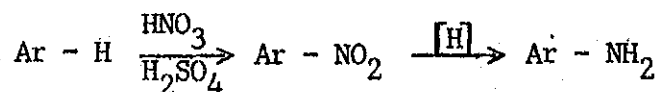
PRERREQUISITOS

Antes de realizar la práctica el alumno deberá tener conocimiento de los siguientes temas:

- a) Reacciones de óxido reducción en orgánica.
- b) Reducción del grupo nitro por la acción de metales.
- c) Nomenclatura y basicidad de las aminas aromáticas.
- d) Datos de algunas propiedades físicas de los compuestos orgánicos involucrados (nitrobenzeno y anilina). Los datos más importantes son puntos de ebullición y solubilidad en: agua, éter, acetato de etilo y cloroformo.

INTRODUCCIÓN

El método más utilizado para preparar aminas aromáticas es el que hace uso de la nitración del anillo y la reducción subsecuente del grupo nitro a un grupo amino.



Se han usado numerosos agentes químicos reductores para convertir los grupos nitro aromáticos en aminas. Entre los más comunes están los metales y un ácido, casi siempre hierro o zinc, y ácido clorhídrico diluido. El cloruro estanoso, SnCl_2 , y el ácido clorhídrico hacen una combinación de utilidad muy especial cuando están presentes otros grupos reducibles tales como los carbonilos.

MATERIAL

- Quifick
- Parrilla de calentamiento o Mechero
- Baño María
- Vaso de precipitados de 100 ml
- 2 matraces erlenmeyer de 250 ml
- 1 probeta de 10 ml
- Conexiones de vidrio

REACTIVOS

- nitrobenceno
- estaño en granalla
- zinc en polvo
- ácido clorhídrico concentrado
- hidróxido de sodio en lentejas
- cloruro de sodio
- tetracloruro de carbono

PARTE EXPERIMENTAL

1. En un matraz redondo de 50 ml se colocan 2 ml de nitrobenceno, 2.0 g de estaño en granalla y 0.2 g de zinc en polvo. Después de colocar un refrigerante de reflujo en el matraz se van añadiendo porciones pequeñas de ácido clorhídrico concentrado, agitando con frecuencia la mezcla. Como la reacción es energética, controlarla enfriando el matraz; sumergiéndolo en un baño de agua fría. Después de los primeros 15 minutos se puede acelerar esta fase de la práctica. Cuando se ha agregado todo el ácido se calienta en baño María hasta que desaparezca el olor de nitrobenceno (olor a almendras amargas).
2. Preparar una solución de 6.0 g de hidróxido de sodio en 10 ml de agua, tomando todas las precauciones necesarias para evitar el contacto del álcali o de su solución con la piel y posibles proyecciones de líquido, debido a que la disolución se efectúa con gran desprendimiento de calor.

3. Enfriar el contenido del matraz, quitar el refrigerante y añadir con cuidado y enfriando siempre, la solución alcalina bien fría. Se forma un precipitado, que luego se redisuelve. La solución debe quedar francamente alcalina.
4. Se hace una destilación con arrastre de vapor, recogiendo el destilado en un embudo de separación. La anilina destilada se puede sacar del embudo por la parte inferior, pero en el agua condensada hay una parte disuelta (1 g por cada 30 ml de agua, aproximadamente). Normalmente se requiere que destilen 50 ml de agua para recuperar la anilina.

RECUPERACIÓN DE ANILINA

Saturar el agua contenida en el embudo con cloruro de sodio. Hacer 2 ó 3 extracciones con 10 ml de tetracloruro de carbono cada vez. Los extractos reunidos también con la anilina separada, se someten a un fraccionamiento con refrigerante de agua, mientras destila el tetracloruro de carbono (Peb 76.7°) y después suprimiendo el agua para seguir la destilación con refrigerante de aire. Se recoge la fracción que pasa alrededor de 183°, desechando las primeras porciones turbias.

Pese la cantidad de anilina obtenida experimentalmente.

CUESTIONARIO

1. Escriba las reacciones que se efectúan en este experimento.
2. Determine el rendimiento práctico de la obtención de la anilina.
3. Proponga una prueba de identificación de aminas para la anilina y escriba la reacción.
4. Explique por qué a la anilina se le separa del medio de reacción por destilación con arrastre de vapor.
5. Investigue dos métodos industriales de obtención de anilina.
6. Investigue tres de los usos más importantes de la anilina.

PRÁCTICA Nº 2
IDENTIFICACIÓN DE AMINAS

OBJETIVOS

- Que el alumno diferencie experimentalmente, los tipos de aminas que -- existen (primaria, secundaria y terciaria).
- Mediante la formación de la sal de diazonio; el estudiante diferenciará una amina primaria alifática de una amina primaria aromática.
- Que el alumno utilice algunas propiedades físicas y químicas de las ami-- nas para purificarlas.

PRERREQUISITOS

Antes de realizar la práctica el alumno deberá tener conocimiento de los siguientes temas:

- Reconocimiento del grupo funcional "amina" y los diferentes tipos de -- aminas que existen.
- Propiedades físicas generales de las aminas (polaridad, solubilidad).
- Nomenclatura fundamental del grupo amino.
- Forma de reaccionar del grupo amino.
- Fórmula y propiedades físicas del cloruro de p-toluen sulfonilo.
- Formación de la sal de diazonio y su reacción con aminas alifáticas y -- aromáticas.

INTRODUCCIÓN

La formación de sulfonamidas es la base de una prueba química llamada la prueba de Hinsberg, que puede utilizarse para demostrar si una amina es primaria, secundaria o terciaria. La prueba de Hinsberg se lleva a cabo en dos etapas. Primero, se agita una mezcla de una pequeña cantidad de la amina y cloruro de bencen sulfonilo en un exceso de hidróxido de potasio. A continuación, se permite que transcurra un tiempo para que la reacción se verifique y se acidifica la mezcla reaccionante. Cada tipo de aminas, primaria, secundaria o terciaria dará un resultado visible.

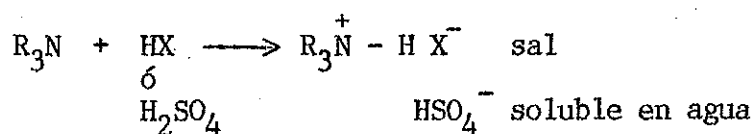
Las aminas primarias reaccionan con cloruro de bencensulfonilo formando bencensulfonamidas N-sustituidas. Estas a su vez, llevan a cabo reacciones ácido-base con el exceso de hidróxido de potasio formando sales de potasio solubles en agua. (Estas reacciones suceden porque el hidrógeno unido al nitrógeno es ácido debido a la presencia del grupo $-SO_2-$ que atrae con fuerza a los electrones). En esta etapa el tubo de ensayo contendrá una solución clara: La acidificación de esta solución, en la siguiente etapa, hará que la sulfonamida N-sustituída insoluble en agua precipite.

Las aminas secundarias reaccionan con cloruro de bencensulfonilo en hidróxido de potasio acuoso formando sulfonamida N,N-disustituída insolubles que precipitan después de la primera etapa. Las sulfonamidas N,N-disustituidas no se disuelven en hidróxido de potasio acuoso porque no tienen un hidrógeno ácido. La acidificación de la mezcla obtenida de una amina secundaria no produce ningún resultado visible la sulfonamida N,N-disustituída permanece invariable como un precipitado.

Las aminas terciarias no reaccionan con cloruro de bencensulfonilo. Si la amina terciaria es insoluble en agua, no se producirá ningún cambio en la mezcla al agitarla con cloruro de bencensulfonilo y KOH en solución acuosa. Al acidificar la mezcla la amina terciaria se disolverá porque formará una sal soluble en agua.

Las aminas aromáticas primarias se detectan por la formación de sal de diazonio y la subsecuente copulación con β naftol que da lugar a un colorante azo de colorido brillante. Mientras que las aminas primarias alifáticas son especialmente inestables y se descomponen desprendiendo nitrógeno y produciendo una mezcla de alquenos, alcoholes y haluros de alquilo - que no son de utilidad sintética.

La basicidad de las aminas también se utiliza para diferenciar las aminas de otros compuestos orgánicos, así como para separarla de los mismos:



MATERIAL

5 tubos de ensayo
una gradilla
pinzas para tubo de ensayo
embudo de separación
anillo metálico
2 matraces erlenmeyer

REACTIVOS

Cloruro de p-toluen sulfonilo
hidróxido de sodio
Nitrito de sodio
Acido clorhídrico 2N
 β -naftol
Acido benzoico
Benceno

Aminas 1^a, secundarias, terciaria
y aromáticas.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Prueba de Hinsberg. Diferenciación de aminas 1^{as}, 2^{as} y 3^{as}.

En un tubo de ensayo adicionar 0.1 ml ó 0.1 g de la amina a investigar, - 0.2 g de cloruro de p-toluen sulfonilo y 5 ml de hidróxido de sodio al -- 10%. Agitar intermitentemente de 4 a 5 minutos (utilizar tapón de hule). Quitar el tubo y calentarlo con agitación en baño de agua a ebullición du

rante un (1) minuto. Si no se nota que ha ocurrido ninguna reacción, la sustancia es una amina 3ª. Si aparece un precipitado en el tubo, adicionar 1 ml de ácido clorhídrico 20% y 2 ml de agua y agitar si no se disuelve el precipitado se trata de una amina 2ª. Si la solución es clara (hay ausencia de precipitado) acidificar cuidadosamente gota a gota con ácido clorhídrico 20%, la formación de un precipitado indica la presencia de -- una amina primaria.

Diferenciación de aminas primarias aromáticas y alifáticas.

a) Aminas primarias Alifáticas:

En un tubo de ensayo disolver 0.1 g de amina primaria alifática en 3 - ml de ácido clorhídrico 20% enfriar 0° a 5°C en baño de hielo y adicionar 1 ml de solución de nitrito de sodio al 10%. Calentar en baño de agua el tubo de ensayo y notar la formación de burbujas de nitrógeno.

b) Aminas Aromáticas:

Poner 3 tubos numerados en baño de hielo-sal. En el primero poner 50 mg de una amina primaria aromática, 1 ml de agua y 4 gotas de ácido -- sulfúrico concentrado. En el 2º tubo, poner 1 ml de nitrito de sodio al 10%. En el último tubo, hacer una solución de aproximadamente 100 mg de β -naftol en 2 ml de hidróxido de sodio al 10% (formación β -naftóxido). Cuando las soluciones se han enfriado uniformemente, adicionar el contenido del tubo con nitrito de sodio gota a gota y con agitación a la solución de amina. En seguida adicionar la solución de -- β -naftóxido gota a gota a la mezcla. La formación de un precipitado rojo correspondiente a un colorante azo es una prueba concluyente de -- la presencia de una amina aromática primaria.

Purificación de una amina:

A 15 g de la mezcla que contiene la amina, agregar 3 ml de ácido clorhí--

drico al 20% y 25 ml de agua, agitar y permitir que se separen las dos fases, separar la fase acuosa, que contiene la amina, y la parte orgánica.- Repetir el lavado con agua una vez más.

Tomar la parte que contiene la amina (fase acuosa) y efectuar la prueba - con ácido nitroso (Diferenciación de aminas primarias aromáticas y alifáticas).

CUESTIONARIO

1. Escriba las reacciones completas de una amina primaria, una secundaria y una terciaria. Con el cloruro de p-toluensulfonilo (utilice las -- aminas que probó en su práctica).
2. Escriba la reacción completa de la anilina con ácido nitroso y posterior reacción con el β -naftol.
3. Escriba la reacción de la metil amina con ácido nitroso.
4. Explique cómo preparó el ácido nitroso durante el desarrollo de la -- práctica; y escriba la reacción.
5. Además de la efectuada en la práctica, escriba 3 reacciones importantes de las sales de diazonio.

PRÁCTICA Nº 3

REACCIONES DE IDENTIFICACIÓN DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

OBJETIVOS

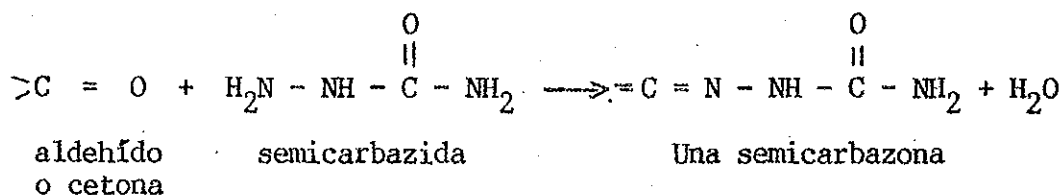
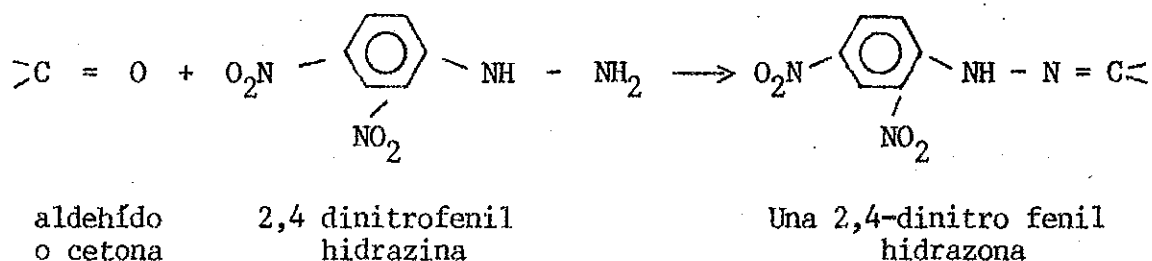
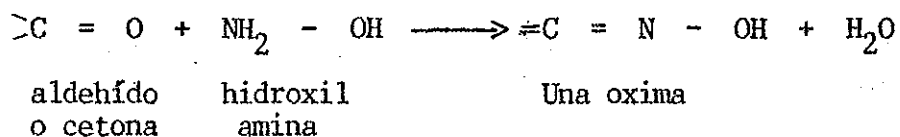
- a) Que el alumno diferencie los carbonilos de aldehídos y cetonas de -- otros grupos funcionales.
- b) Que el alumno diferencie los aldehídos de las cetonas por medio del -- reactivo de Tollens.
- c) Que el alumno reconozca las metilcetonas por medio de la prueba del yo doformo.
- d) Que el alumno utilice la reacción de los aldehídos con bisulfito de so dio, como una forma de separarlos del medio en que están disueltos.

PRERREQUISITOS: Antes de realizar el experimento el alumno debe documentarse en los siguientes temas:

- a) Nomenclatura de Aldehídos y Cetonas.
- b) Química Básica de aldehídos y cetonas (adición al carbonilo, acidez de los hidrógenos α y oxidación).
- c) Fórmula Química de los compuestos involucrados.
- d) Datos de algunas propiedades físicas de los compuestos involucrados. -- Los datos más importantes son punto de fusión o ebullición, según su -- estado físico, en condiciones ambiente y solubilidad en: agua, éter, -- acetato de etilo y cloroformo.

INTRODUCCION

Los aldehídos y las cetonas pueden ser diferenciados de los compuestos no carbonílicos por sus reacciones con derivados de amoníaco. La semicarbazida, la 2,4-dinitro fenil hidrazina y la hidroxilamina reaccionan con aldehídos y cetonas formando precipitados. Las reacciones generales son -- las siguientes:



Las semicarbazonas y las oximas por lo general son incoloras mientras que las 2,4-dinitro fenil hidrazonas son casi siempre de color naranja. También es posible utilizar el punto de fusión de estos derivados para identificar aldehídos y cetonas específicos. Como se puede observar en la siguiente tabla.

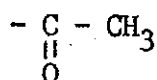
DERIVADOS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

Aldehído o cetona	Pf. de la 2,4-dinitrofenil hidrazona °C	Pf. de la semicarbazona °C	Pf. de la oxima °C
Acetaldehído	168.5	162	46.5
Acetona	128	187	61
Benzaldehído			130
o-tolualdehído	195	208	49
m-tolualdehído	211	213	60
p-tolualdehído	239	221	79
Fenilacetaldehído	121	156	103

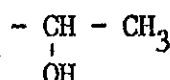
La facilidad con que los aldehídos se oxidan proporciona una prueba útil que diferencia a los aldehídos de la mayoría de las cetonas; prueba de -- Tollens (o del espejo de plata). El reactivo de Tollens contiene el ión diamín-plata $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Aunque este ión es un agente oxidante muy débil oxidará a los aldehídos a iones carboxilato. Al hacerlo, la plata se reduce del estado de oxidación de 1+ del $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ a plata metálica. Ag. - Si la velocidad de la reacción es lenta y las paredes del recipiente es-- tán limpias, la plata metálica, se deposita sobre las paredes del tubo de ensayo en forma de un espejo; en caso contrario, se deposita como un pre-- cipitado gris o negro. El reactivo de Tollens produce un resultado nega-- tivo con todas las cetonas excepto las α -hidroxi cetonas.

REACCIÓN DEL YODOFORMO

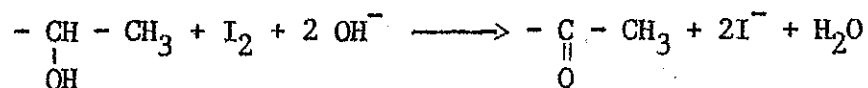
La reacción del yodoformo se utiliza con frecuencia para determinar las - estructuras de los compuestos ya que permite la identificación de los dos grupos representados a continuación:



y

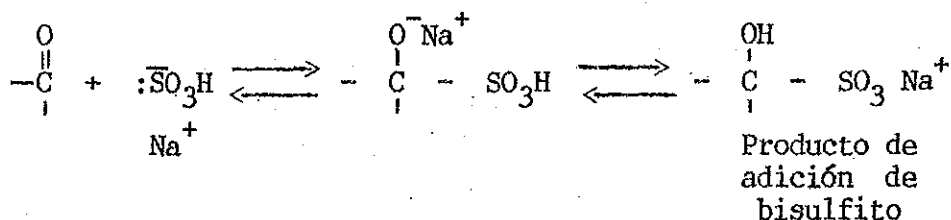


Los compuestos que contienen cualquiera de estos grupos reaccionan con yodo en hidróxido de sodio produciendo precipitados de yodoformo (CHI_3 , - Pf 119⁰), de color amarillo brillante. Los compuestos que contienen el grupo $-\text{CHOHCH}_3$ dan una prueba de yodoformo positiva porque primero se oxidan a metil cetonas.



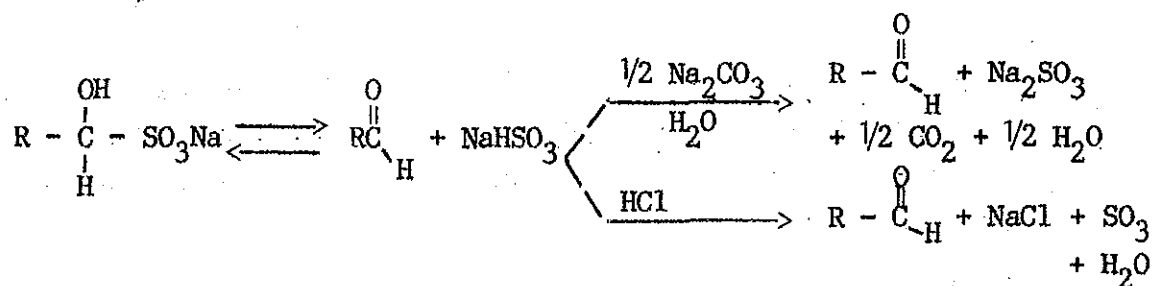
ADICIÓN DE BISULFITO DE SODIO

El bisulfito de sodio (NaHSO_3) se adiciona a un grupo carbonilo en la forma que se muestra a continuación:



Esta reacción se lleva a cabo con los aldehídos y con algunas cetonas. La mayoría de los aldehídos reaccionan con un equivalente de bisulfito de sodio formando el producto de adición en un rendimiento de 70-90%. Bajo las mismas condiciones, las metil cetonas producen rendimientos que varían entre 12-56%. Las cetonas superiores no forman productos de adición con bisulfito en cantidades apreciables porque la adición es muy sensible al impedimento estérico. Sin embargo, puesto que la reacción es un equilibrio, el rendimiento de los aldehídos y las metil cetonas pueden mejorarse utilizando un exceso de bisulfito de sodio.

Como los compuestos de adición de bisulfito son sales cristalinas, a menudo se utiliza esta reacción para separar los aldehídos y las cetonas de otras sustancias. Asimismo, como esta reacción es reversible, el aldehído o la metil cetona puede regenerarse después de efectuar la separación. Esto se hace adicionando un ácido o una base como puede verse en seguida:



REACTIVOS Y MATERIAL

MATERIAL

7 Tubos de ensayo
 2 vasos de precipitados de 50 ml
 1 embudo de filtración rápida
 1 vaso de precipitados de 150 ml
 1 mechero
 1 soporte
 1 arillo metálico
 1 triángulo de porcelana
 1 pipeta de 1 ml

REACTIVOS

2,4-Dinitrofenilhidrazina
 etanol
 Aldehídos y cetonas
 Nitrato de plata
 Solución de NaOH al 10%
 Hidróxido de amonio
 Yoduro de potasio
 Iodo metálico
 biosulfito de sodio
 HCl diluido
 dioxano

1. Prueba con la 2,4 dinitrofenilhidrazina (2,4-DNH)

Reactivo:

Disolver 3 g de 2,4-DNH en 15 ml de H_2SO_4 concentrado. Adicionar esta solución con agitación a una mezcla de Et-OH/ H_2O 70/20. Mezclar y -- filtrar esta solución.

Procedimiento:

Poner 1 ml del reactivo de 2,4-DNH en un tubo de ensayo. Adicionar -- unas gotas, aproximadamente 0.5 ml, del aldehído o cetona problema; di

suelto en una cantidad mínima de etanol. Agitar el tubo vigorosamente; si no hay formación inmediata de pp, dejar reposar la solución por 15 minutos. La formación de pp de amarillo a naranja-rojizo se considera prueba positiva.

2. Prueba de Tollens

Reactivo:

Solución (a) disolver 3 g de AgNO_3 en 30 ml de H_2O .

Solución (b) NaOH al 10%.

Cuando se requiere el reactivo, se mezcla 1 ml de (a) con 1 ml de (b) en un tubo de ensayo y se adiciona NH_4OH gota a gota hasta que el Ag_2O (formado) se disuelva.

Precaución:

Preparar el reactivo (a) + (b) solamente en el momento de utilizarlo.

No calentar el reactivo durante su preparación y no dejarlo preparado, ya que puede formar material explosivo. Lavar cualquier residuo con bastante agua. Enjuagar una vez que esté lavado el tubo de ensayo con HNO_3 diluido. Una vez hecha la prueba.

Procedimiento:

Adicionar unas gotas de solución del compuesto problema a 2 o 3 ml del reactivo preparado. Si no aparece rápidamente un espejo en las paredes del tubo, calentar este a baño maría.

3. Prueba del Yodoformo

Reactivo:

20 g de KI + 10 g de I_2 en 100 g de H_2O .

Procedimiento:

0.1 g o 4 ó 5 gotas del compuesto problema en 2 ml de agua, adicionarle dioxano para producir una solución homogénea. Adicionar 1 ml de -- NaOH al 10% y el reactivo KI/ I_2 gota a gota agitando hasta que persista el color obscuro del I_2 . Dejar la mezcla reposar por algunos minutos, si no aparece el CHI_3 a temperatura ambiente, calentar el tubo en un baño a $60^\circ C$. Si el color desaparece, continuar la adición de reactivo de I_2 hasta que el color persista por 2 minutos. Calentando. Eliminar el exceso de I_2 adicionando unas gotas de NaOH. Diluir la mezcla con agua y dejar por 15 minutos. Punto de fusión del CHI_3 119 a $-121^\circ C$.

4. Prueba con Bisulfito

Reactivo:

Solución saturada de bisulfito.

Procedimiento:

Agitar el compuesto carbonílico con una solución saturada de bisulfito de sodio. La temperatura se eleva a medida que ocurre la reacción, -- filtrar el pp y lavar con un poco de etanol y un poco de éter, secar.

Para descomponer el producto de adición bisulfítica, utilizar solución de HCl diluido.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

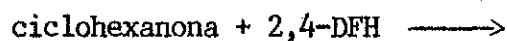
Con los resultados obtenidos en la práctica llenar el cuadro siguiente y sacar las conclusiones respecto a la sustancia problema.

CUADRO DE RESULTADOS

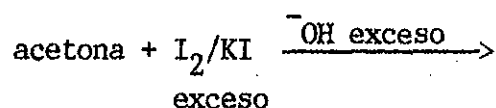
Prueba	1	2	3	4	Problema
2,4-DFH					
Tollens					
Yodoformo					
Bisulfito					

CUESTIONARIO

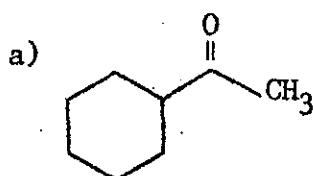
1. Escribir el mecanismo de la reacción:



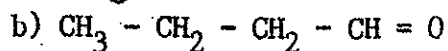
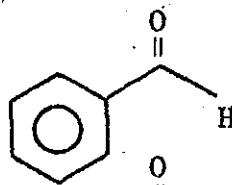
2. Completar la reacción y escribir el mecanismo:



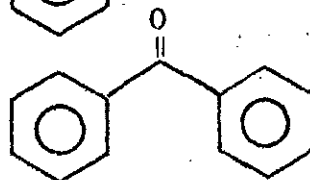
3. De las pruebas realizadas en esta práctica proponga las reacciones necesarias para separar y/o diferenciar los siguientes pares de compuestos:



y



y



PRÁCTICA Nº 4

OXIDACIÓN DE CICLOHEXANOL A CICLOHEXANONA POR HIPOCLORITO DE SODIO

OBJETIVOS

- Que el alumno efectue experimentalmente la oxidación del ciclohexanol a la ciclohexanona por medio del hipoclorito de sodio, un reactivo barato y seguro de manejar, desde el punto de vista de contaminación ambiental.
- Que el alumno utilice algunas características físicas de la ciclohexanona para purificarla.
- Que el alumno aplique las reacciones de identificación de carbonilos de aldehídos y cetonas para certificar la obtención de la ciclohexanona.

PRERREQUISITOS

Antes de efectuar la práctica el alumno deberá tener conocimiento de los siguientes temas:

- a) Fórmula general y nomenclatura de las cetonas.
- b) Oxidantes más comúnmente usados en la oxidación de alcoholes secundarios a cetonas.
- c) Conocer las principales reacciones de identificación de los carbonilos de aldehídos y cetonas.
- d) Fórmula Química de los compuestos involucrados en la práctica.
- e) Datos de algunas propiedades físicas de los compuestos involucrados en la práctica. Los datos más importantes son punto de fusión o ebullición según su estado físico en condiciones ambiente y solubilidad en: agua, éter, acetato de etilo y cloroformo.

INTRODUCCIÓN

La oxidación de alcoholes secundarios a cetonas es un método muy conocido. La gran mayoría de los oxidantes utilizados involucran compuestos de cromo.

La oxidación de ciclohexanol a ciclohexanona es un ejemplo clásico de la conversión de un alcohol secundario a cetona. El procedimiento de laboratorio implica el tratamiento del alcohol en solución acuosa de ácido sulfúrico o acético con dicromato de sodio o de potasio.

El costo elevado, lo carcinogénico del dicromato de sodio y los problemas ambientales relacionados con las sales de cromo han hecho que se busque otros agentes oxidantes posibles. Se ha reportado en los últimos -- años el uso de "cloro para albercas", solución acuosa al 12.5% peso de -- hipoclorito de sodio un reactivo barato y ambientalmente seguro como útil para la oxidación a gran escala de alcoholes secundarios a cetonas con un buen rendimiento. Este experimento es una adaptación de ese reporte.

MATERIAL

Erlenmeyer de 250 ml
Embudo de adición
Agitador magnético
Termómetro
Equipo de destilación con
matraces de 250 ml y 50 ml
(opcional)
Matraz erlenmeyer de 125 ml
3 vasos de precipitados de
100 ml

REACTIVOS

Ciclohexanol
Ácido acético Glacial
Solución de hipoclorito de sodio al
11% mínimo
Bisulfito de sodio
carbonato de sodio anhidro
cloruro de sodio
acetato de etilo

PARTE EXPERIMENTAL

1. Coloque 10.0 g (10.4 ml) de ciclohexanol y 25 ml de ácido acético glacial en un matraz erlenmeyer de 250 ml.
2. Caliente la mezcla del punto anterior entre 50 y 60°C. Adicione a esta mezcla en agitación 100 ml de una solución acuosa de hipoclorito de sodio (de concentración mínima 11%); la adición se efectúa por medio de un embudo de adición goteando la solución de manera que la temperatura se mantenga entre 50 y 60°C. El tiempo aproximado de adición es 15 minutos; una vez que se ha adicionado toda la solución de hipoclorito se continúa la agitación a la misma temperatura 15 minutos más y se permite que se enfrie manteniendo la agitación.
3. Con la agitación magnética funcionando adicione 5 ml de solución saturada de bisulfito de sodio. Continúe agitando 3 minutos más.
4. Transfiera la mezcla de reacción a un matraz de destilación de 250 ml, adicione 40 ml de agua, y destile, colectando los primeros 45 ml de -- destilado los cuales consisten en ciclohexanona, agua y ácido acético. Transfiera el destilado a un matraz de 125 ml, enjuague con 5 ml de -- agua y adicione a la mezcla.
5. Para neutralizar el ácido acético, adicione; con agitación carbonato de sodio anhidro (5.0-6.0 g) en pequeñas cantidades hasta que no haya reacción; después añada de una sola vez, 10 g de cloruro de sodio y -- agite por 10 minutos para saturar la solución. Decante la mezcla en -- un embudo de separación y separe las dos capas, transfiera la ciclohexanona a un vaso de 100 ml; coloque la fase acuosa en un embudo de -- separación y haga una extracción con 25 ml de acetato de etilo. Separe las dos capas y junte el extracto orgánico y la ciclohexanona. Seque la solución sobre sulfato de sodio anhidro, decante y destile con baño de agua para eliminar el acetato de etilo.

6. Purificación de la ciclohexanona (opcional). Una vez eliminado el acetato de etilo, efectuar la destilación empleando una canasta de calentamiento con su reostato o un baño de aceite, recoger en un vaso todas las fracciones que destilen abajo de 129°C , cambiar el vaso y recoger la ciclohexanona la cual destilará aproximadamente a 130°C .

Sugerencia:

Al destilar la ciclohexanona para hacer la destilación más eficiente, es conveniente juntar la ciclohexanona de 2 ó 3 equipos.

7. Efectuar la prueba de identificación de carbonilos con 2,4-dinitro--fenilhidrazina (2,4-DFH).

CUESTIONARIO

1. ¿A qué tipo de reacción corresponde la obtención de ciclohexanona?
2. Escriba el nombre de dos oxidantes utilizados para oxidar alcoholes.
3. Calcule el rendimiento de la obtención de ciclohexanona.
4. Sugiera dos formas de certificar que se ha obtenido la ciclohexanona.

PRÁCTICA Nº 4A
OBTENCIÓN DE CICLOHEXANONA POR
OXIDACIÓN DE CICLOHEXANOL

OBJETIVOS

El alumno preparará la ciclohexanona por oxidación, mediante el reactivo de Jones, a partir del ciclohexanol.

El alumno será capaz de escribir el nombre de otros oxidantes, adicionales al reactivo de Jones, que puedan efectuar la transformación de alcoholes a aldehídos y cetonas.

El alumno utilizará propiedades físicas de la ciclohexanona para purificarla.

El alumno aplicará las reacciones características de los carbonilos de aldehídos y cetonas para certificar la obtención de la ciclohexanona.

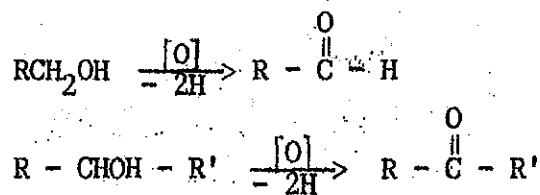
PRERREQUISITOS

Antes de efectuar la práctica el alumno deberá tener conocimiento de los siguientes temas:

- a) Grupo funcional y diferentes nomenclaturas para las cetonas.
- b) Métodos de obtención de las cetonas.
- c) Oxidantes utilizados para transformar alcoholes secundarios a cetonas.
- d) Composición del reactivo de Jones.
- e) Propiedades físicas de los compuestos orgánicos involucrados en la práctica. Principalmente punto de ebullición y solubilidad.

INTRODUCCIÓN

Los alcoholes primarios y secundarios se oxidan para dar compuestos carbonílicos:



Existen numerosos procedimientos para lograr estas transformaciones; pero el oxidante general más comúnmente empleado es alguna forma de Cr(VI), --- que se convierte en Cr (III).

Puesto que las cetonas son más estables en las condiciones generales de oxidación que los aldehídos, las oxidaciones con ácido crómico son más importantes en el caso de los alcoholes secundarios. Un agente oxidante --- muy adecuado es el reactivo de Jones.

MATERIAL

REACTIVOS

1 Quickfit	Ciclohexanol
1 barra magnética	acetona
1 Placa para agitador	Reactivo de Jones.
1 baño María	Frasco gotero con metanol
2 Vasos de precipitados de 100 ml	Acetato de etilo
3 tubos de ensayo	Sulfato de sodio anhidro
1 Gradilla	

PARTE EXPERIMENTAL

1. Disolver 4 ml de ciclohexanol en 10 ml de acetona utilizando agitador magnético.
2. Añadir gota a gota 15 ml de reactivo de Jones, a la mezcla anterior, - la adición se hace a 15°C controlando la temperatura con un baño hielo -agua; la adición del reactivo de Jones se suspende cuando se observa que la solución del matraz permanece amarillenta durante 2 ó 3 minutos; si este es el caso, adicionar unas cuantas gotas de metanol hasta que la solución de reacción toma color verdoso.

3. Pasar a un vaso toda la mezcla de reacción y adicionar 10 ml de agua y agitar, extraer con dos porciones de 15 ml de acetato de etilo, reunir estas 2 porciones orgánicas, agregar 10 g de sulfato de sodio anhidro.
4. Verificar que hubo reacción y la pureza del producto mediante cromatografía en placa delgada; tomando como referencia el ciclohexanol.
5. Montar el equipo de destilación, calentar un baño de agua, e introducir el matraz en este baño de tal forma que se recoja el acetato de etilo (Punto de ebullición 62°C aproximadamente).
6. Purificación de la ciclohexanona (Opcional).

Una vez eliminado el acetato de etilo, efectuar la destilación empleando una canasta de calentamiento ó baño de aceite, recoger en un tubo de ensayo todas las fracciones que destilen abajo de 129°C , cambiar el tubo y recoger la ciclohexanona la cual destilará aproximadamente a 130°C .

7. Se sugiere efectuar la prueba con la 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNH) para certificar la presencia del carbonilo.

CUESTIONARIO

1. Escriba el nombre de dos oxidantes capaces de oxidar alcoholes a aldehídos o cetonas.
2. Escriba la reacción de preparación de la ciclohexanona efectuada en el laboratorio.
3. Sugiera dos criterios de pureza para la ciclohexanona.
4. Sugiera un método de purificación para la ciclohexanona.

PRÁCTICA Nº 5

OBTENCIÓN DEL DIFENIL CARBINOL (BENZHIDROL)

OBJETIVOS

- Que el alumno aplique prácticamente la reducción de cetonas para obtención de alcoholes secundarios.
- Que el alumno obtenga prácticamente el difenil carbinol por reducción de la benzofenona.
- Que el alumno aplique la técnica de cromatoplaque para certificar la reacción y la pureza del producto.
- Que el alumno utilice algunas características físicas del difenil carbinol para purificarlo.

PRERREQUISITOS

Antes de efectuar la práctica el alumno deberá tener conocimiento de los siguientes temas:

- a) Diferentes nomenclaturas utilizadas en los alcoholes y las cetonas.
- b) Reductores utilizados para el grupo funcional cetona.
- c) Datos de algunas propiedades físicas de los compuestos involucrados, principalmente los orgánicos, en este caso benzofenona y benzhidrol.

Los datos más importantes son punto de fusión, en este caso, y solubilidad en: éter, acetato de etilo y cloroformo.

INTRODUCCIÓN

Los aldehídos y las cetonas se reducen con gran sencillez a los alcoholes primarios y secundarios correspondientes, respectivamente.

Se tiene la posibilidad de emplear muchos agentes reductores distintos -- con este fin. En el caso de aplicaciones de laboratorio, los hidruros -- complejos de metales son especialmente eficaces. El hidruro de litio y -- aluminio (LiAlH_4) es un agente reductor muy potente que encierra una gran utilidad para este fin. Este reactivo reduce asimismo muchos otros grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno. Las principales desventajas del reactivo son su costo ya que esto le permite ser útil sólo -- para aplicaciones de laboratorio a pequeña escala y, al mismo tiempo, los peligros que representa su manejo.

Por lo anteriormente mencionado se buscan otras alternativas como pueden ser la hidrogenación catalítica, o la que se desarrolla en esta práctica.

MATERIAL

Quickfit
Vaso de precipitados de 100 ml
Probeta de 10 ml
Papel filtro
Embudo bucher
Bomba de vacío
Matraz Kitasato
Soporte para bucher
Vaso de precipitados 200 ml
Embudo de filtración
Aparato para punto de fusión
Baño María
Parrilla de calentamiento

REACTIVOS

benzofenona
etanol
hidróxido de sodio o potasio
zinc en polvo
ácido clorhídrico concentrado
agua helada
hexano
silice para cromatoplaça
porta objetos
cristales de yodo
cloroformo
acetato de etilo

PARTE EXPERIMENTAL

1. En un matraz pera Quickfit de dos bocas, se disuelve 1 g de benzofenona en 5 ml de etanol.

2. En un vaso pequeño, se disuelven 1.8 g de hidróxido de potasio (o 1.3g de hidróxido de sodio) (1); en 8 ml de etanol.
3. Se mezclan las soluciones de los puntos 1 y 2 y se agregan 1.3 g de -- zinc en polvo. La mezcla se mantiene a reflujo durante 1 hora 15 minutos con agitación. En este punto se sugiere suspender la agitación y hacer una cromatoplace; tomando como referencia la benzofenona. Si to da v i a e x i s t e u n a c a n t i d a d a d e b e n z o f e n o n a a g r e a r 0 . 5 g -- más de zinc y se continúa calentando; de lo contrario continuar con el siguiente paso.
4. Dejar enfriar ligeramente, filtrar en caliente al vacío, lavando el só l i d o d o s v e c e s 2 m l d e e t a n o l. El r e s i d u o d e z i n c e s i n f l a m a b l e y d e b e s t r u i r s e c o n á c i d o m i n e r a l (aproximadamente 7 ml de ácido clorhídrico concentrado para 1.3 g de zinc).
5. El filtrado se vierte sobre 50 ml de agua helada que contenga 5 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se induce la cristalización, se filtra, se seca, tanto al vacío como entre papel absorbente.
6. Se recrystaliza de hexano se seca y se pesa.
7. Se determina punto de fusión y cromatoplace.

Para la cromatoplace se sugiere utilizar:

Suspensión: Sílica-gel al 35% en cloroformo/metanol: 3/1
Disolvente: acetato de etilo o cloroformo
Eluyente: cloroformo
Revelador: I_2 (tenue)

NOTAS:

1. De preferencia usar hidróxido de potasio, más soluble en etanol.

CUESTIONARIO

1. Escriba dos posibles reductores del grupo cetona. Mencione diferencias prácticas de utilizar cada uno de ellos.
2. ¿Qué método de purificación utilizó para el benzhidrol?
3. ¿Qué criterio(s) de pureza utilizó durante el desarrollo de la práctica?

PRÁCTICA Nº 6

REACCIÓN DE CANNIZZARO

OBJETIVOS

- Que el alumno observe una forma importante de reacción de los aldehídos que no contienen hidrógeno en α .
- Que el alumno aplique, para purificación de uno de sus productos; la reacción con bisulfito de sodio, estudiada durante los cursos tanto teórico como experimental.
- Que el alumno utilice algunas características fisicoquímicas de los productos de reacción (ácido benzoico y alcohol bencílico) para purificarlos e identificarlos.

PRERREQUISITOS

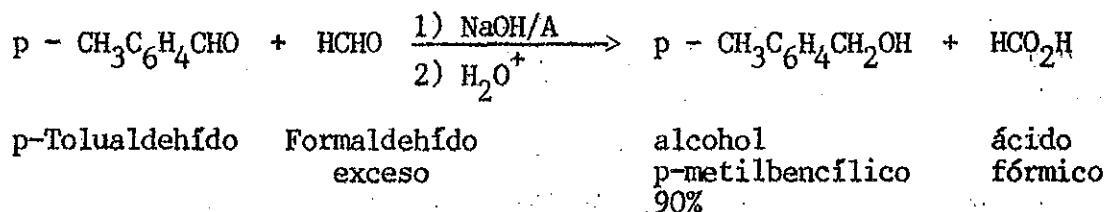
Antes de realizar la práctica el alumno deberá documentarse en los siguientes temas:

- Grupo funcional aldehído y sus distintas nomenclaturas.
- Reconocer los hidrógenos α de aldehídos y cetonas; saber cómo se pueden sustraer por bases fuertes.
- Estudiar la forma en que una base fuerte puede atacar a un aldehído sin hidrógenos α (reacción de Cannizzaro).
- Algunos datos físicos de las sustancias involucradas en la práctica. Los datos más importantes son punto de fusión o ebullición según su estado físico en condiciones ambiente y solubilidad en: agua, éter etílico, acetato de etilo y cloroformo.

INTRODUCCIÓN

Como el grupo carbonilo representa un estado de oxidación intermedio entre el de un alcohol y el de un ácido carboxílico, podemos concebir un proceso en el que dos moléculas de aldehído reaccionen para dar una de ácido carboxílico y otra de alcohol. Una molécula del compuesto carbonílico oxida a otra o, si se prefiere, una reduce a la otra. Este tipo de proceso se denomina a menudo reacción de desproporción.

La reacción de Cannizzaro es una reacción de desproporción de aldehídos, de bastante interés mecanístico, aunque de importancia sintética limitada. Cuando un aldehído que no posea hidrógenos en posición α se calienta en una solución concentrada de hidróxido sódico o potásico, se producen cantidades aproximadamente equimoleculares del alcohol y del ácido carboxílico correspondientes. En general, la reacción se lleva a cabo con un solo aldehído, pero pueden realizarse reacciones de Cannizzaro cruzadas si uno de los componentes es un exceso de formaldehído.



La descripción mecanística de la reacción de Cannizzaro sigue el ya familiar esquema de la adición al grupo carbonilo. El hidróxido es el nucleófilo inicial. La adición al carbonilo es un proceso reversible. En lugar de revertir el aldehído inicial por pérdida de hidróxido, el aducto puede ceder un hidruro a otra molécula de aldehído. Si bien la reversibilidad de la etapa inicial es favorable energéticamente, la segunda etapa (reducción) se hace irreversible en la práctica, por la transferencia rápida de protón entre el ácido carboxílico y el alcóxido. La constante de equilibrio para este último proceso favorece fuertemente al alcohol y al anión carboxilato. El aislamiento de los productos finales se lleva a cabo acidificando la mezcla de reacción.

MATERIAL

Quifick
Parrilla de calentamiento
Termómetro
Baño María
Soporte Universal
Anillo
Pinzas de tres dedos
Vidrio de reloj
Lana de vidrio
2 vasos de precipitados de 100 ml
Papel pH

REACTIVOS

benzaldehído
sosa en lentejas
cloroformo
bisulfito de sodio
sulfato de sodio anhidro
aceite para calentar
ácido clorhídrico concentrado

PARTE EXPERIMENTAL

- 1) Preparar una solución disolviendo 7 g de NaOH en 15 ml de agua.
- 2) Mezclar 10 ml de benzaldehído con la solución de sosa previamente preparada. Reflujar la mezcla aproximadamente una hora (el tiempo necesario para que desaparezca la capa oleosa).

SEPARACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

- Enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente; si hubiera formación de cristales, adicionar 10 ml de agua.
- Hacer tres extracciones con 10 ml de cloroformo, conservar la fase acuosa.
- Reunir la parte orgánica de las extracciones del inciso anterior y adicionarles 5 ml de solución saturada de bisulfito de sodio, agitar y separar. Lavar la fase Orgánica con 10 ml de agua.

- Eliminar la humedad de la fase orgánica adicionando aproximadamente 10g de sulfato de sodio anhidro.
- Decantar la fase orgánica del sulfato de sodio y destilar (evaporar) el acetato de etilo (usando baño de agua). Medir el alcohol bencílico obtenido.

PURIFICACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO (Opcional)

Destilar el alcohol bencílico; calentando con canasta o baño de aceite en su defecto; y cubriendo con lana de vidrio la parte inferior de la columna de destilación. El alcohol bencílico se obtiene entre 180 y 200°C. - Medir el volumen de alcohol purificado.

OBTENCIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO

Acidular la fase acuosa de la primera extracción (separación) hasta un pH de 4 y cristalización del ácido benzoico, enfriar en baño de hielo para - obtener una máxima cristalización.

Recristalizar de agua caliente: Disolver los cristales en un mínimo de - agua caliente, enfriar en baño de hielo raspando las paredes del vaso para obtener máxima cristalización, filtrar y lavar con agua fría, secar y pesar. Determinar pf y rendimiento práctico.

CUESTIONARIO

1. Escribir las reacciones completas que se llevan a cabo en esta práctica.
2. Escribir el mecanismo de la reacción de Cannizzaro realizada.
3. ¿Por qué motivo en cierta etapa de su práctica se hace un "lavado" con solución saturada de bisulfito de sodio?.
4. Mencione dos usos industriales importantes del benzaldehído.

PRÁCTICA Nº 7

OBTENCIÓN DE FURFURAL

OBJETIVOS

Ejemplificar la utilización de productos industriales del desecho; para obtener productos de interés en síntesis orgánica.

Que el alumno realice la reacción de las pentosas, obtenidas de la celulosa, para obtener el furfural.

Que el alumno aplique las reacciones de identificación de aldehídos y cetonas para certificar la obtención del furfural.

PRERREQUISITOS

Antes de efectuar la práctica el alumno deberá tener conocimiento de los siguientes temas:

- a) Buscar la estructura química de la celulosa.
- b) Conocer la fórmula química general de las pentosas.
- c) Conocer las principales reacciones de identificación de los carbonilos de aldehídos y cetonas.

INTRODUCCIÓN

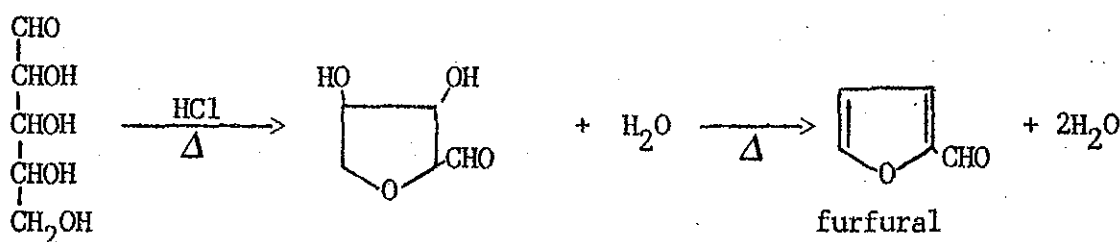
La producción de furfural constituye un ejemplo interesante de la utilización de productos industriales de desecho. Las mazorcas de maíz, las cáscaras de arroz, avena y trigo así como el salvado de trigo, contienen hidratos de carbono (carbohidratos) poliméricos uno de los más importantes es la celulosa.

Los carbohidratos se definen como compuestos de fórmula molecular $C_m(H_2O)_n$. Sin embargo, el término "carbohidrato" se utiliza normalmente en un senti

do más limitado para designar polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas y sus derivados. Los azúcares, también conocidos como sacáridos, se tratan normalmente como los carbohidratos típicos. Los monosacáridos son carbohidratos que poseen en general de tres a nueve átomos de carbono.

La glucosa es un azúcar de seis carbonos y, por consiguiente, es designado como una hexosa. Los carbohidratos de cinco carbonos se conocen como pentosas, los carbohidratos de siete carbonos como heptosas, y así sucesivamente.

La hidrólisis ácida de los materiales de desecho mencionados antes produce pentosas las cuales se ciclan y deshidratan para producir furfural con elevado rendimiento.



MATERIAL

Equipo de destilación con matraz de 1 l mínimo.

Papel pH

Matraz de destilación de 250 ml

Embudo de separación de 100 ml

Baño María

Matraz de destilación de 100 ml

Parrilla de calentamiento

Mechero

REACTIVOS

Ácido sulfúrico al 25%

Cloruro de sodio

Solución de 2,4 dinitrofenil hidrazona.

Eter etílico

Residuo Agrícola (olote, bagazo de caña, cascarilla de algun cereal).

*Este material se podrá pedir a los alumnos.

*/ Se sugiere salvado de trigo que da buenos rendimientos de furfural.

OBTENCIÓN DEL FURFURAL

PARTE EXPERIMENTAL (1ª Parte)

1. Se colocan 50 g de residuo agrícola cortado en pedazos pequeños, en un matraz de bola 0.5 l y se agrega una solución acuosa de ácido sulfúrico al 25% aproximadamente 300 ml.
2. Con el matraz bola armar un equipo para destilación; calentar el contenido de este matraz y destilar hasta que el destilador alcance alrededor de 150 ml. El residuo del matraz se desecha.
3. El destilado se neutraliza con carbonato de sodio*, use papel pH para control. Al destilado neutralizado se le agregan 12 g de cloruro de sodio, se agita y se deja.

(Parte 2ª)

1. Con el destilado de la 1ª parte se monta un equipo de destilación y se destilan aproximadamente 50 ml.
2. Este nuevo destilado se satura con cloruro de sodio y se le hacen tres extracciones con 20 ml de éter etílico, cada una.
3. Los extractos reunidos se someten a destilación; usando baño María para destilar el éter, quedando el furfural como un aceite de color amarillo ambar, contaminado con pequeñas impurezas.

Al furfural obtenido se hace la prueba de la 2,4 dinitrofenilhidrazina para corroborar su presencia.

*/ Agregar en porciones de aproximadamente 0.5 g.

CUESTIONARIO

1. ¿Cuál es el nombre del compuesto orgánico, presente en los desechos -- agrícolas que sirve de primer reactivo?.
2. Escriba la estructura química de la celulosa.
3. Defina una pentosa.
4. Describa la prueba de identificación que le hizo al furfural.

PRÁCTICA Nº 8
PREPARACIÓN DE ACETANILIDA

OBJETIVOS

Que el alumno aplique reacciones de derivados de ácidos carboxílicos en la preparación de la acetanilida.

Que el alumno utilice algunas características físicas de la acetanilida; para purificarla y caracterizarla.

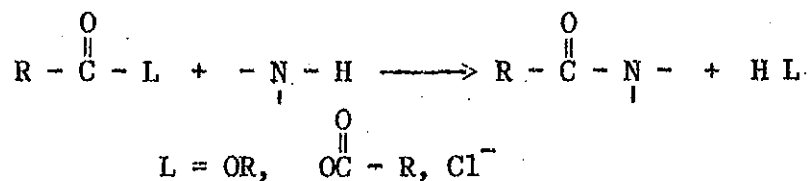
PRERREQUISITOS

Antes de realizar la práctica deberá documentarse en los siguientes temas:

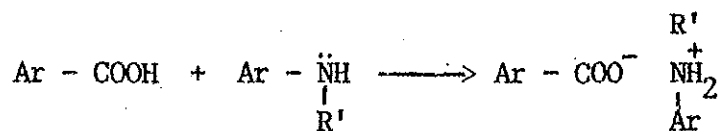
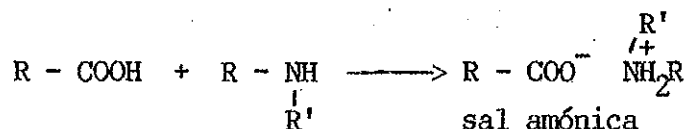
- a) Reconocimiento del grupo funcional "amida" y los diferentes tipos de amidas que existen.
- b) Fórmula Química de los compuestos involucrados en la práctica (acetanilida, anilina, anhídrido acético).
- c) Datos de algunas propiedades físicas de los compuestos involucrados -- (mismos del inciso anterior). Los datos más importantes son punto de fusión o ebullición según su estado físico en condiciones ambiente y solubilidad en: agua, éter, acetato de etilo y cloroformo.

INTRODUCCIÓN

Las amidas son de los derivados de los ácidos carboxílicos los menos reactivos, por lo que se pueden preparar a partir de cualquiera de los otros derivados con aminas primarias, secundarias y amoníaco, como se muestra en seguida:



También se pueden preparar a partir de un ácido carboxílico (RCOOH) con amoníaco, aminas primarias y secundarias. Sin embargo las aminas son también bases, y por consiguiente reaccionan fácilmente con los ácidos carboxílicos en reacciones ácido-base que conducen a sales amónicas.



R = alquilo, Ar = aromático; R' = alquilo o hidrógeno

La formación de la sal es un proceso rápido y exotérmico. Las sales amónicas que se obtienen son normalmente sólidos estables de elevado punto de fusión. Por lo general se requiere una temperatura elevada para deshidratar la sal amónica y formar la amida correspondiente. Este método de formación de amidas es útil para algunas amidas, como es el caso de la acetanilida. Industrialmente se utiliza para la preparación del nylon (una poliamida).

MATERIAL

Quifick
Parrilla de calentamiento
Vaso de precipitados de 100 ml
Baño María
Aparato de Fisher Jones

REACTIVOS

Anilina
Anhídrido Acético
Carbón activado
Hielo
Ácido acético glacial

PARTE EXPERIMENTAL

Opción 1 (con anhídrido acético).

1. En un matraz balón coloque 5 ml de anilina.
2. En un embudo de adición mezcle 10 ml de anhídrido acético y 5 ml de -- ácido acético glacial.
3. Adicione la mezcla del punto 2 a la anilina.
4. Cuando la reacción este controlada (no demasiado exotérmica), poner a reflujo 20 minutos.
5. Después de este tiempo suspender el calentamiento.
6. Verter el contenido del matraz agitando vigorosamente, en un vaso de -- precipitados que contenga una mezcla de agua-hielo aproximadamente 40 ml.
7. Filtrar el precipitado y lavarlo con agua helada.
8. El precipitado se disuelve en agua caliente y se decolora con carbón -- activado. Se filtra la solución en caliente para eliminar el carbón -- si es necesario se repite la filtración.
9. El filtrado se deja reposar y los cristales se filtran, secan y se les determina el punto de fusión.
10. Las aguas madres se concentran a la mitad del volumen, se dejan repo-- sar, y los cristales depositados, se filtran, se sacan y se les deter-- mina el punto de fusión, si es diferente del primero no los junte.

Opción 2 (con ácido acético)

1. En un matraz balón mezcle 3 ml de anilina y 5 ml de ácido acético glacial.
2. Ponga a reflujo la mezcla durante 1 hora. El refrigerante deberá tener agua circulante y se debe cuidar que los vapores de ácido acético no suban más de dos tercios de la altura del refrigerante.

Realizar los pasos 5 a 10 de la opción 1.

CUESTIONARIO

1. Escriba la reacción de preparación de acetanilida que realizó en el la laboratorio de acuerdo a la opción que se trabajó (1 ó 2).
2. Proponga una explicación al hecho de que las amidas sean las menos -- reactivas de los derivados de los ácidos carboxílicos.
3. ¿Cuál es el objetivo del carbón activado?.
4. ¿Cómo purificó la acetanilida?.
5. ¿Qué prueba de identificación realizó a la acetanilida?.

PRÁCTICA Nº 9

OBTENCIÓN DEL ÁCIDO ACETIL SALICÍLICO

OBJETIVOS

- a) Que el alumno aplique las reacciones de los derivados de ácidos carboxílicos en la preparación del ácido acetil salicílico (aspirina); que es un compuesto ampliamente usado como analgésico y antiséptico.
- b) Que el alumno observe que puede existir selectividad de algunos grupos funcionales con respecto a otros, en este caso, el hidróxilo del ácido salicílico sobre el carboxilo del mismo.
- c) Que el alumno utilice algunas características físicas del ácido acetil salicílico para purificarlo e identificarlo.

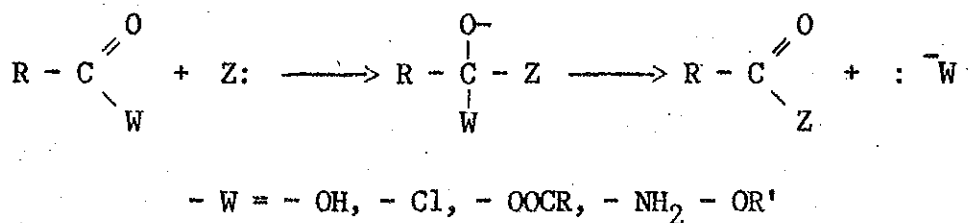
PRERREQUISITOS

Antes de realizar la práctica el alumno deberá tener conocimientos de los siguientes temas:

- a) Derivados de los ácidos carboxílicos.
- b) Nomenclatura de los anhídridos de ácido
- c) Reacción de conversión de los anhídridos a ésteres (alcoholisis).
- d) Fórmula Química de los compuestos involucrados en la práctica (anhídrido acético, ácido salicílico, ácido acetil salicílico).
- e) Datos de algunas propiedades físicas de los compuestos involucrados -- (mismos del inciso anterior). Los datos más importantes son puntos de fusión o ebullición según su estado físico en condiciones ambiente y - solubilidad en: agua, éter, acetato de etilo y cloroformo.

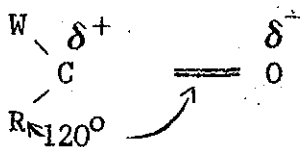
INTRODUCCIÓN

Una de las características comunes de los compuestos de acilo-ácidos carboxílicos y sus derivados- es que sufren sustitución nucleofílica, donde se reemplaza -OH, -Cl, -OOCR, -NH₂ u -OR por algún otro grupo básico. En estos casos, la sustitución resulta más rápida que la de un carbono saturado:



Para justificar las propiedades de los compuestos de acilo, observamos el carbonilo.

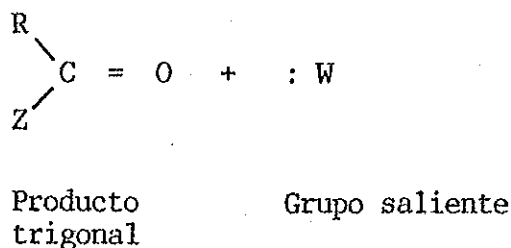
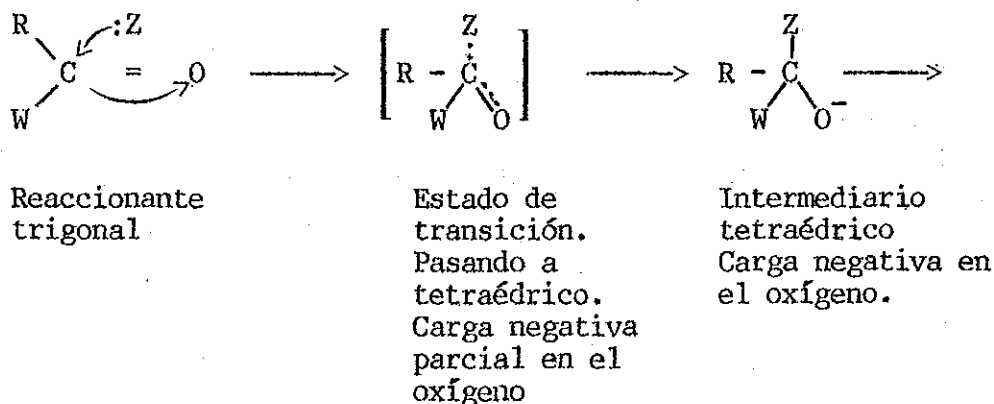
El carbono carbonílico está unido a tres átomos por enlace σ , los que, - por hacer uso de orbitales sp^2 , se encuentran en un plano separados entre sí 120° . El orbital p restante del carbono traslapa un orbital p del oxígeno para establecer un enlace π , por lo que carbono y oxígeno se unen -- por un doble enlace. La parte de la molécula que rodea al carbono carbonílico es plana, o sea, el oxígeno, el carbono carbonílico y dos átomos - unidos directamente a este último se hallan en un plano, como se muestra en la siguiente figura:



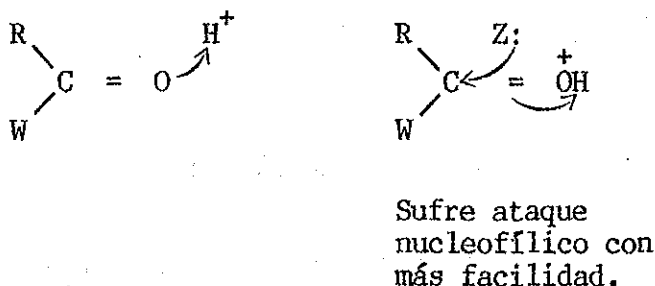
Por lo que el grupo carbonilo es muy susceptible al ataque nucleofílico - en su carbono, debido a factores electrónicos y estéricos: a) la tendencia del oxígeno a adquirir electrones, aún a costa de ganar una carga negativa; b) el estado de transición relativamente poco impedido que conduce del reaccionante trigonal al intermediario tetraédrico. Estos factores hacen que los compuestos de acilo sean susceptibles al ataque nucleofílico.

De esta manera, la sustitución nucleofílica del acilo procede en dos etapas, con formación intermediaria de un compuesto tetraédrico.

Sustitución nucleofílica del acilo



En medio ácido, se une H^+ al oxígeno carbonílico, por lo que el grupo carbonilo queda aún más propenso al ataque nucleofílico, puesto que el oxígeno no puede adquirir ahora electrones sin aceptar una carga negativa.



Para el caso de la obtención del ácido acetilsalicílico el compuesto de acilo utilizado es el anhídrido acético ($\text{W} = -\text{OOCR}$). Sin embargo el ácido salicílico reacciona lentamente con anhídrido acético, pero en pre-

sencia de un ácido la reacción se hace más rápido, ya que como se señaló antes, el ácido contribuye a polarizar el anhídrido y hacerlo más susceptible al ataque nucleofílico del grupo hidróxilo del ácido salicílico.

MATERIAL

Matraz erlenmeyer de 125 ml
Termómetro 0-100°C
Parrilla de calentamiento
o mechero
Probeta de 10 ml
Pipeta de 5 ml
2 vasos de precipitados de 100 ml
Embudo de filtración
Estufa
Fisher Jones

REACTIVOS

Papel filtro
Ácido salicílico
Anhídrido Acético
Ácido sulfúrico concentrado
Hielo

PARTE EXPERIMENTAL

1. En un matraz de 125 ml colocar 5 g de ácido salicílico, 10 ml de anhídrido acético y 5 ó 6 gotas de ácido sulfúrico concentrado.
2. Agitar suavemente el matraz y controlar la temperatura entre 80-85°C - durante 30 minutos.
3. Adicionar 50 ml de agua fría con el fin de hidrolizar el exceso de anhídrido acético.
4. Cristalizar en agua fría; enfriando con hielo.
5. Los cristales se filtran, secan y se les determina punto de fusión.
6. Las aguas madres se concentran aproximadamente 25%, se deja reposar y los cristales depositados, se filtran, se secan y se les determina el punto de fusión, si es diferente del primero no los junte.

QUESTIONARIO

1. Escriba la reacción que se efectúa en la práctica.
2. Escriba el mecanismo por etapas de la reacción de la práctica.
3. Investigue una forma de preparar el ácido acetil salicílico a partir - de fenol.
4. Indique dos pruebas cualitativas para diferenciar ácido salicílico de ácido acetil salicílico.

APÉNDICE A

ACCIDENTES DE TRABAJO

Las principales fuentes de accidentes en un laboratorio de química ó bien en una planta industrial lo constituyen:

- I. **Incendios:** Ocasionados por corto circuito y sustancias inflamables.
- II. **Quemaduras:** Ocasionadas por fuego, ácidos, bases fuertes y otras sustancias corrosivas.
- III. **Envenenamiento:** Por vía cutánea, inhalación y/o ingestión de sustancias tóxicas.
- IV. **Cortaduras:** Ocasionadas por objetos punzantes y cortantes

La estricta observación de las medidas de seguridad, así como el manejo - adecuado del equipo, materias primas y productos terminados minimizan en gran proporción los riesgos de accidentes dentro del área de trabajo. Sin embargo, es necesario conocer y saber aplicar los primeros auxilios que - deban proporcionar al personal en caso de accidente.

PRIMEROS AUXILIOS EN CASO DE INCENDIOS

- Retirar lo más rápidamente posible al personal del área afectada.
- Si se llega a incendiar la ropa, deberá cubrirse a la persona con una - bata de algodón ó una manta, para sofocar el fuego, trasladándola pos- teriormente al servicio médico.

PRIMEROS AUXILIOS EN CASO DE QUEMADURAS

- I. Quemaduras causadas por fuego, vapor, objetos calientes.
 - a) De primer grado: Aplicar a la parte afectada una solución al-- cohólica de ácido pícrico 2-5% fría.

b) De segundo grado: Lavar la zona afectada con suero fisiológico.

c) De tercer grado: Trasladar al accidentado de inmediato al hospital.

II. Quemaduras por ácidos (sulfúrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, acético, sulfúrico fumante (óleum), anhídrido acético).

Por contacto cutáneo:

- Eliminar el ácido de que se trate con una toalla seca o papel absorbente seguido de un lavado abundante con agua sin frotar (20 minutos).

- Enjuagar con una solución de bicarbonato de sodio al 0.5%.

Por contacto ocular:

- Lavar profusamente con agua, separando los párpados para lograr un lavado más efectivo. Enjuagar con solución de bicarbonato de sodio al 3%. Recurrir al oculista.

Por ingestión:

- En la boca: Hacer gargarismos con una solución de bicarbonato de sodio al 5%, posteriormente enjuagar con agua.

- Dentro del estómago: Ingerir cuando menos medio litro de leche y una suspensión de 10 g de magnesia en 150 ml de agua. Procurar atención médica inmediata.

III. Quemaduras por bases.

Por contacto cutáneo:

- Lavar profusamente la parte afectada con una solución saturada de ácido bórico o vinagre diluido con agua en proporción de 1:10 y - enjuagar posteriormente con agua.

Por contacto ocular:

- Lavar profusamente con agua separando los párpados para lograr un lavado más efectivo.
- Enjuagar con solución de ácido bórico al 2%. Recurrir al oculista.

Por ingestión:

- En la boca: Hacer gargarismos con jugo de limón diluido.
- Dentro del estómago: Atención médica inmediata.

IV. Quemaduras por fenoles.

- Lavar con alcohol.

PRIMEROS AUXILIOS EN CASO DE ENVENENAMIENTO

En todos los casos el intoxicado debe ser examinado por un médico, por lo que se recomienda su traslado inmediato a un hospital.

Si la causa del envenenamiento es conocida, aplíquense las siguientes indicaciones en tanto se traslada la persona al hospital.

Alcoholes:	Beber grandes cantidades de agua tibia para <u>pro</u> vocar el vómito y recurrir al servicio médico - de inmediato.
Aldehidos:	Ingerir un vaso de solución de amoníaco al 0.2% y pasados 2 ó 3 min. beber un vaso de leche.
Amoníaco Ingerido:	Se deberá beber cuando menos un litro de agua - de limón, o vinagre diluido en agua en propor--ción de 1:10. Posteriormente tomar dos <u>cuchara</u> das de aceite de oliva.
Inhalado:	Transportar al paciente a un lugar ventilado -- manteniéndolo en reposo.
Anilina Ingerida:	Beber cuando menos medio litro de agua jabonosa y un purgante como la sal de Epsom (una <u>cuchara</u> dita disuelta en un vaso de agua). <u>Nunca dar - alcohol.</u>
Inhalada:	Transportar al paciente a un lugar ventilado -- manteniéndolo en reposo.
Benceno Ingerido:	Beber cuando menos medio litro de agua jabonosa y un purgante como la sal de Epsom (una <u>cuchara</u> dita disuelta en un vaso de agua).
Inhalado:	Transportar al paciente a un lugar ventilado -- manteniéndolo en reposo, cómodo y cubierto con una manta.
Acido cianhídrico, cianuros: Ingerido:	Tomar un vaso de solución de tiosulfato de so--dio al 1%.

Beber medio litro de agua jabonosa para provocar el vómito y acudir al servicio médico de inmediato.

Inhalado:

Hacer respirar los vapores de nitrito de amilo por un instante y transportarlo al servicio médico.

Iodo Ingerido:

Beber cuando menos medio litro de agua jabonosa, posteriormente ingerir un vaso de solución de tiosulfato de sodio al 1%, agua de almidón o leche.

Inhalado:

Traslado del paciente a una área ventilada. -
Hacerlo ingerir un vaso de leche.

Vapores nitrosos:

Reposo absoluto y traslado de paciente a una -
área ventilada.

**Compuestos nitrados
Ingeridos:**

Beber cuando menos medio litro de agua jabonosa, seguido de un purgante salino. Nunca dar alcohol.

Piridina Inhalada:

Hacer beber un litro de té o café. Transportarlo a una área ventilada.

**Compuesto de estaño
Ingeridos:**

Beber cuando menos medio litro de agua jabonosa, posteriormente un vaso de leche de magnesia.

**Compuestos de Zinc
Ingeridos:**

Beber cuando menos medio litro de agua jabonosa, posteriormente ingerir un vaso de leche con dos huevos.

PRIMEROS AUXILIOS EN CASO DE CORTADURAS

- Extraer con las precauciones de asepsia indispensable todos los cuerpos extraños que hayan penetrado.
- Impregnar exteriormente con tintura de iodo al 3.5%.

En caso de pequeñas cortaduras:

- Lavar con agua y jabón.
- Desinfectar con merthiolate

En caso de coartadura profunda:

- Aplicar un torniquete y trasladar al accidentado de inmediato al hospital.

APÉNDICE B

FAMILIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

	ALCANO	ALQUENO	ALQUINO	ARENO	HALOALCANO	ALCOHOL	ÉTER	AMINA
GRUPO FUNCIONAL	ENLACES C-H y C-C	$\begin{array}{c} \quad \\ -C=C- \end{array}$	$-C\equiv C-$	ANILLO AROMÁ- TICO	$\begin{array}{c} \\ -C-X \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-O-H \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-O-C- \\ \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -C-N- \\ \quad \quad \end{array}$
FÓRMULA GENERAL	R-H	$\begin{array}{l} RCH=CH_2 \\ RCH=CH-R \\ R_2C=CH-R \\ R_2C=CR_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} R-C\equiv CH \\ R-C\equiv C-R \end{array}$	Ar-H	R-X	R-OH	R-O-R	$\begin{array}{l} R-NH_2 \\ R_2-NH \\ R_3-N \end{array}$
EJEMPLO ESPECÍFICO	CH ₃ -CH ₃	CH ₂ =CH ₂	CH≡CH	φ-H	CH ₃ -CH ₂ -Cl	CH ₃ -OH	(CH ₃) ₂ O	CH ₃ NH ₂
NOMENCLATURA IUPAC	RAÍZ ANO	RAÍZ ENO	RAÍZ INO	BEN- CENO	HALÓGENO RAÍZ	RAÍZ OL	RAÍZ OXI	RAÍZ AMINA
NOMBRE IUPAC	ETANO	ETENO ETILENO	ETINO ACETILENO	BEN- CENO	CLOROETANO	METANOL	METOXI- METANO	META- MINA
NOMBRE COMÚN	ETANO	ETILENO	ACETILENO	BEN- CENO	CLORURO DE ETILO	ALCOHOL METILICO	ETER DIMETI- LICO	METIL AMINA
RADICAL*	ETIL ETILO	ETENIL ETENILO	ETINIL ETINILO	FENIL FENILO		METOXI METOXILO		METIL AMINO
GENÉRICO	ALQUIL	ALQUENIL	ALQUINIL	ARIL		ALCOXI		AMINO

* Se forma eliminando átomos de hidrógeno.

FAMILIA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

	ALDEHIDO	CETONA	ACIDO CARBOXILICO	ESTER	AMIDA	ANHIDRIDO	HALURO DE ACIDO	ACIDO SULFONICO
GRUPO FUNCIONAL	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C} \quad \text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \end{array}$
FÓRMULA GENERAL	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ \text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R} \\ \text{R}-\text{CO}-\text{N}-\text{R}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RC} \quad \text{CR} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array}$	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$
EJEMPLO ESPECÍFICO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
NOMENCLATURA IUPAC	RAIZ AL	RAIZ ONA	ÁCIDO RAIZ OICO	RAIZ ATO DE ALQUILO	RAIZ AMIDA	ANHIDRIDO RAIZ OICO	HALURO DE RAIZ OILO	ÁCIDO RAIZ SULFONICO
NOMBRE IUPAC	ETANAL	PROPANONA	ÁCIDO ETANOICO	ETANOATO DE METILO	ETANAMIDA	ANHIDRIDO ETANOICO	CLORURO DE ETILO	ÁCIDO METANOSULFONICO
NOMBRE COMÚN	ACETALDEHIDO	ACETONA	ÁCIDO ACÉTICO	ACETATO DE METILO	ACETAMIDA	ANHIDRIDO ACÉTICO	CLORURO DE ACETILO	
RADICAL			ACETIL *					
GENÉRICO *			ACIL ó ARIL					

* Sin el OH.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.L. Shriner, R.C. Huson y D.Y. Coutin
Identificación Sistemática de compuestos Orgánicos
Ed. Limusa Wiley.
2. A.I. Vogel
Elementary Practical Organic Chemistry
Longman Group Ltd.
3. Domínguez Xorge
Experimentos de Química Orgánica
Edit. Limusa Wiley, S.A.
4. Breuster, R.Q.
Curso Práctico de Química Orgánica
Edit. Alhambra, segunda edición.
5. E. Muñoz Mena
Experimentos en Química Orgánica
PCSA.
6. Bates and Schaefer
"Research Techniques in Organic Chemistry"
Prentice-Hall
7. Stanley H. Pine, James B. Hendrickson, Donald J. Cram y
George S. Hammond.
Química Orgánica
Ed. Mc Graw-Hill; segunda edición en español.

Laboratorio de química orgánica II
Se terminó de imprimir en el mes de septiembre del año 2008 en los talleres de la Sección de Impresión y Reproducción de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco
La edición estuvo a cargo de la Sección de Producción y Distribución Editoriales
Se imprimieron 100 ejemplares más sobrantes para reposición.

